



特 許 願 5

昭和50年6月27日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

① 日本国特許庁  
公開特許公報

①特開昭 52-3579  
④公開日 昭52.(1977) 1.12  
②特願昭 60-80298  
②出願日 昭50.(1975) 6.27  
審査請求 有 (全6頁)

庁内整理番号  
66JP4A

1. 発明の名称

多管式反応器に触媒を充填する方法

2. 発明者

住 所 愛媛県新居浜市星越町11番30号  
氏 名 福 泉 浩 (ほか3名)

3. 特許出願人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地  
名 称 (209) 住友化学工業株式会社  
代表者 長谷川 周 重

4. 代理人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地  
住友化学工業株式会社内  
氏 名 介理上 (5819) 澤 浦 博 男  
電話連絡先 住友化学東京支社 (技術課) TEL 282-7897

⑤日本分類  
J17C311

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
B01J 8/06

50 080294

明 細 書

1. 発明の名称

多管式反応器に触媒を充填する方法

2. 特許請求の範囲

垂直方向に一定長さの多数の反応管が配置された管式反応器に触媒粒子を充填するに当たり、各反応管の上端開口部から任意の形状に成形された線状鋼を挿入吊下し、この線状鋼に沿わせて触媒粒子を供給落下させ、充填触媒層高の上昇に伴って線状鋼に静止または上下動を与えながら順次に引き上げてゆくことにより、触媒粒子の落下速度を減少させて破碎または粉化を防止すると同時に均一な触媒充填密度を得るよう

3. 発明の詳細な説明

本発明は多数の整形反応管が配置された管式反応器の各反応管内に触媒粒子を充填する方法に関する。

触媒粒子が充填された複数個の反応管が並設

して構成される多管式反応器においては、反応管相互間ならびに各反応管内における触媒充填量および触媒充填密度の均等性が要求される。例えば炭化水素のスチームリホーミングを行う外部加熱多管式反応器においては反応管相互間で触媒充填量や触媒充填密度が異なると各反応管を通過するガス量が不均等となり、通過ガス量の少ない反応管では反応による吸熱量が少なく、触媒層温度および反応管の管壁温度が上昇し、いわゆる過熱現象が起り易くなる。また反応管内において触媒粒子がブリッジを形成し、空隙部が生じるなどして触媒充填密度が一様でないと部分的に吸熱量が減少し、過熱現象が起る。この様な過熱現象が生じると所定の反応生成物が得られないばかりでなく、触媒性能の劣化、触媒の機械的強度の減少による破碎や粉化、更には炭素析出などの副反応の併発、反応管材料の劣化等の好ましくない問題が惹き起こされる。

触媒粒子は一般に多孔性であり、機械的強度

が制約されるが、触媒充填の際に注意すべき物性として耐衝撃性があげられ、触媒粒子を自由落下させ触媒と同じ硬度を持つ表面に衝突する際に触媒粒子が損傷しない最小の自由落下距離が触媒粒子の許容自由落下距離として定義されている。触媒粒子の破碎、粉化等により形状の異なるものが混在すると触媒充填密度の不均等の原因となるので、触媒充填時には許容自由落下距離以上の高さから触媒粒子を落下させないように注意しなければならない。

このような管式反応器の反応管内に触媒粒子を充填する方法として例えば「キャタリスト・ハンドブック」(Catalyst Handbook) ウォルフ・サイエンティフィック・ボックス発行/1970、/68頁にはソックス法と呼ばれる方法が示されている。この方法は反応管内径より小径の両端部が開口した布製ソックスの一方の一端を一定長さだけ折り重ねてその部分を底部としてその中に一定量の触媒を入れ、これを反応管上端の開口部から吊り下してゆき、触媒受けまたは既

に充填されている触媒面に到達したところでソックスを上方向に引張ることによりソックスの折り重ね部が反転して開口し、ソックス中の触媒粒子が落下充填されるようにした方法である。この方法においてはさらに触媒粒子のブリッジングによる空隙部をなくするために反応管に振動を与えたあと、各反応管毎に触媒充填高さを測定して均一充填を確認している。反応管が長尺の場合は上記の一連の操作がくり返されて行われる。しかしながら、このソックス法による触媒充填法は細心の注意と作業の熟練が要求され、かつ充填作業の所要時間が長いという欠点がある。

本発明者はこのような観点から従来公知の触媒充填法における欠点を解消し、触媒の反応管への充填作業が簡単で充填作業時間が短かく、しかも触媒充填密度の均等性が得られる触媒充填方法について種々検討した結果、反応管内に任意の形状に成形された線状鋼を挿入吊下し、これに沿わせて触媒粒子を充填した場合にはこ

れらの目的が容易に達せられることを知った。

本発明は垂直方向に一定長さの多数の反応管が配置された管式反応器に触媒粒子を充填するに当たり、各反応管の上端開口部から任意の形状に成形された線状鋼を挿入吊下し、この線状鋼に沿わせて触媒粒子を供給落下させ、充填触媒層高の上昇に伴って線状鋼に静止または上下動を与えながら順次に引き上げてゆくことにより、触媒粒子の落下速度を減少させて破碎または粉化を防止すると共に均一な触媒充填密度を得るよう充填する多管式反応器に触媒を充填する方法である。

垂直に設備された反応管の上端開口部から触媒粒子を落下させる場合に、反応管上端より触媒支持物またはすでに充填されている触媒表面までの距離を  $h(m)$  とし、この間を自由落下する場合の所要時間を  $t(sec)$ 、衝突直前の触媒粒子の速度を  $V(m/sec)$ 、重力加速度を  $g(m/sec^2)$  とすれば、それぞれ  $t = \sqrt{2h/g}$ 、 $V = \sqrt{2gh}$  の関係が成立する。自由落下距離  $h(m)$  が大きくなり、

触媒粒子の許容自由落下距離  $hop(m)$  を越えると衝突時の衝撃力が触媒粒子の耐衝撃強度以上となって破碎、粉化の原因となる。しかしながらこの場合に適当な手段により落下速度を減少させることにより衝突時の衝撃力を触媒粒子の耐衝撃強度以下にすることができれば、触媒粒子の落下充填が可能になる。この減速手段として、水または油のような液体中を落下させる方法も知られているが、これらの液体の触媒への含浸による触媒性能の劣化や強度低下を惹き起すことがあるので、すべての場合に有効な方法とはいえない。

本発明はこの減速手段として任意の形状に成形された線状鋼を使用し、これを反応管内に挿入吊下し、これに沿わせて触媒粒子を供給落下させ充填する方法である。

例えば本発明者等の実験において内径  $86mm$  有効長  $L=11.28m$  の遠心鑄造の反応管に外径  $14.5mm$ 、高さ  $14.5mm$  の中空触媒粒子(平均重量  $6.32g/個$ )を供給落下させ、減速用抵

抗体として内径50mm、ピッチ300mmに巻いた線径3.0mmおよび4.0mmの螺旋状(1m毎に螺旋方向を反転させたもの)のピアノ線を挿入吊下してこれを静止させた場合と、上下にゆっくりと動かした場合と、何も使用しない場合について落下時間 $t$ (sec)を測定して第1表の結果を得た。表中の $V_m$ (m/sec)は平均落下速度を表わし、 $hf$ (m)は触媒粒子を自由落下させてその落下速度が平均落下速度 $V_m$ およびその2倍となる相当自由落下距離を表わしており、それぞれ $V_m = L/t$ 、 $(hf)_{min} = V_m^2/2g$ 、 $(hf)_{max} = 2V_m^2/g$  による計算値である。

第1表 落下試験結果

No	減速方法	$t$ (sec)	$V_m$ (m/sec)	$hf$ (m)min	$hf$ (m)max
1	自由落下	1.52	7.42	11.28	11.28
2	螺旋状3.0mmピアノ線/本挿入(静止)	4.05	2.79	0.40	1.59
3	" (上下動)	4.23	2.47	0.37	1.46
4	" 4.0mm " (静止)	5.07	2.23	0.26	1.02
5	" " (上下動)	5.26	2.14	0.24	0.94

以上の結果より抵抗体として使用する線状鋼の形状および数を適当に選ぶと同時に静止または上下動を与えることにより、落下速度を減少させ衝突時の衝撃力を触媒粒子の耐衝撃強度以下とすることが可能であることが認められた。

本発明方法において使用される任意の形状に成形された線状鋼は定形または無定形の曲線部を有するもので反応管内に挿入吊下して容易に上下動が可能であるものが有効である。この線状鋼は1本線で構成されていても良く、あるいは複数本で構成されていても良い。形状は特に制約されることはないが、一般に折線形、波形、鋸歯形、螺旋形またはこれらの形状に類似の形状、あるいはそれらの組合せ等のものが例示される。またこれらの形状は比較的規則正しく成形されていたものであっても良く、不規則形状になっているものでも良い。例えば螺旋形状のものはその内径、ピッチに関して大小雑多であっても良いし、螺旋方向がある長さ毎に反転するように構成されているものでも良い。

このような任意の形状に成形された線状鋼は垂直方向に配置された多数の反応管のそれぞれの上端開口部から1本または複数本挿入吊下され、予め重量測定を行った一定量の触媒粒子を線状鋼に沿わせて徐々<sup>に</sup>に供給落下させる。この間線状鋼に静止または上下動を与えながら充填触媒層に線状鋼が埋らないように触媒層高の上昇に伴って線状鋼を順次に引き上げてゆく。触媒粒子は落下過程で線状鋼または反応管壁と接触してその落下速度は減速されるので、触媒粒子が破砕または粉化することがなく、かつ触媒粒子がブリッジを形成することもなく、均一でしかも大きな触媒充填密度が得られる。

以上にのべたように本発明方法は管式反応器内に垂直方向に配置された一定長さの多数の反応管内に任意の形状に成形された線状鋼を挿入吊下し、これに沿わせて触媒粒子を充填すると共に充填触媒層高の上昇に伴って線状鋼に静止または上下動を与えながら順次にこれを引き上げてゆく方法であるので、触媒粒子の多数の反

反応管への充填作業が簡単容易であると共に作業時間が大巾に短縮される。同時に触媒の破碎、粉化が少なくなり、併せて触媒充填密度の均等性が容易に得られる。したがって管式反応器を使用するプラントにおいて触媒入替等による停止期間を大巾に短縮すると同時に多管式反応器の操業保守、管理にも良い結果を及ぼすことになる。

以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

#### 実施例 1

長さ 11.282 m、触媒充填部内径 84 mm、上部開口部内径 64 mm の反応管内に直径 16.5 mm、高さ 16.5 mm、平均重量 6.32 g/個の中空円筒型の触媒粒子を本発明の方法および比較のために公知のソックス法によって充填した。

#### 本発明の方法

線径 4 mm のヒアノ線を内径 50 mm、ピッチ

300 mm の螺旋状とし、1 m 毎に螺旋方向を反転させた線状鋼を上記反応管に挿入し、5 回の触媒を徐々にこの反応管に供給落下させた。線状鋼は上下動を与えながら充填触媒層高の上昇に従って引き上げていった。ソックス法との比較のために 5 回ずつ 4 回、計 30 回充填した段階で充填高さの計測を行い、空気振動機により 20 秒間振動を与え充填高さを再計測した。更に前述の方法で 20 回充填し、計測、振動、再計測を行い、最後に反応管上端より 700 mm の位置まで触媒を補充し、触媒残量を計量して補充触媒量を求めた。

#### 比較例の方法(ソックス法)

内径 55 mm、長さ 2.5 m の帆布製ソックスに 5 回の触媒を詰め、下端を約 200 mm 折り返し、上部は麻製ロープを取り付けて反応管中を吊り下す。触媒受けまたは既に充填されている触媒面に到達したところでソックスを上方に引張り折り重ね部を反転開口させ、ソックス内を触媒粒子が連続的に下降するように

上下動を与えながらゆっくりとソックスを引き上げてゆく。この操作を 4 回くり返し、計 30 回の触媒が充填された段階で、前述の様に計測、振動、再計測を行った。更に充填操作をくり返し 20 回充填し、計測、振動、再計測を行い、最後に反応管上端より 700 mm 位置まで触媒を補充した。

触媒充填結果を第 2 表に示す。

第 2 表

	本発明の方法	比較例(ソックス法)
30 回充填時		
振動前 充填密度 (kg/m)	5.222	5.182
“ 後 “ ( “ )	5.228	5.198
振動による触媒沈下率 (%)	0.11	0.30
50 回充填時		
振動前 充填密度 (kg/m)	5.222	5.159
“ 後 “ ( “ )	5.226	5.170
振動による触媒沈下率 (%)	0.11	0.23
全 充 填 量 (kg)	55.04	54.48
全 破 損 量 (kg)	0.415	0.405
破 損 率 (%)	0.75	0.74
1 回 (5 回) 充填所要時間 (秒)	18.0	42.4

注) 充填密度は反応管単位長さ当りの触媒充填量を示す

この結果により明らかなように、本発明の方法はソックス法に較べて触媒充填密度が大きい。また触媒充填所要時間が短いのに加えて振動を与えた場合の沈下率が小さく均一な触媒充填密度が得られるために、各ステップでの計測、振動付与の操作の省略も可能であり、大巾な時間の短縮が可能である。

5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1 通 / 4 頁  
(2) 委任状 1 通  
(3) 出願審査請求書 1 通

特開 昭52-3579(5)  
手続補正書(自発)

昭和50年8月13日

特許庁長官 齋藤英雄 殿

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所 ニイマシマ市前田町ノ7番7号  
氏名 山 本 裕 久  
住所 ニイマシマ市前田町ノ3番7号  
氏名 茨 名 肇 夫  
住所 ニイマシマ市沢津町ノ丁目3番50号  
氏名 山 本 道 人

1. 事件の表示

昭和50年 特許願第 80294 号

2. 発明の名称

多管式反応器に触媒を充填する方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地  
名称 (209) 住友化学工業株式会社  
代表者 長谷川 周 重  
理人 氏名 弁理士 (5819) 澤 浦 雪 男  
住友化学工業株式会社(改訂版) TEL 282-7097

4. 代理人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地  
住友化学工業株式会社内  
氏名 弁理士 (5819) 澤 浦 雪 男

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

手続補正書(自発)

6. 補正の内容

昭和51年5月12日

(1) 明細書7頁ノ1行の「 $v^2_{ms}/2g$ 」を「 $(v_m)^2/2g$ 」に訂正する。

特許庁長官 片山石郎 殿

(2) 同7頁ノ2行の「 $2v^2_{ms}/g$ 」を「 $2(v_m)^2/g$ 」に訂正する。

1. 事件の表示

昭和50年 特許願第 80294 号

(3) 同8頁第1表中第1欄の、「 $(hf)_{min}$ 」を

「 $(hf)_{min}$ 」に、「 $(hf)_{max}$ 」を「 $(hf)_{max}$ 」にそれぞれ  
(m) (m)

2. 発明の名称

多管式反応器に触媒を充填する方法

訂正する(単位ノ挿入)。

以上

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地  
名称 (209) 住友化学工業株式会社  
代表者 長谷川 周 重  
理人 氏名 弁理士 (5819) 澤 浦 雪 男  
住友化学工業株式会社内  
TEL (06) 220-3404 東京連絡先 (03) 278-7086

4. 代理人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地  
住友化学工業株式会社内

氏名 弁理士 (5819) 澤 浦 雪 男

## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

昭和51年 8月5日

- (1) 明細書3頁4行の「損傷しない最小の」とあるを、「損傷することのない最大の」に訂正する。

以上

特許庁長官 片山石郎 殿

## 1. 事件の表示

昭和50年 特許願第 80294 号

## 2. 発明の名称

多管式反応器に触媒を充填する方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名 称 (209) 住友化学工業株式会社

代表者 長谷川 周 重

## 4. 代理人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

住友化学工業株式会社内

氏 名 弁理士 5819 澤 浦 雪 男

TEL (06) 220-3404 東京連絡先 (03) 278-7988

## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

- (1) 明細書7頁7~12行に、

「表中の  $v_m$  (m/sec) は …… による計算値である。」

とあるを、

「表中の  $v_m$  (m/sec) は平均落下速度を表わす。触媒粒子が有効長さだけ落下した時(すなわち、秒後)の落下速度  $v$  (m/sec) は平均落下速度  $v_m$  およびその2倍 ( $2v_m$ ) との間にあることが明らかであり、触媒粒子を自由落下させてその落下速度が  $v$  となる相当自由落下距離  $h_f$  (m) はそれぞれ  $v_m$  および  $2v_m$  に対応する相当自由落下距離  $(h_f)_{min}$ ,  $(h_f)_{max}$  の間にあることがわかる。

$v_m$ ,  $(h_f)_{min}$ ,  $(h_f)_{max}$  はそれぞれ  $v_m = L/\mu^2$ ,  $(h_f)_{min} = (v_m)^2/2g$ ,  $(h_f)_{max} = 2(v_m)^2/g$  による計算値である。」

と訂正する。

- (2) 同8頁第1表のA1に

「1.52 7.42 11.28 11.28」とあるを、

「1.52 7.42 2.81 11.28」に訂正する。

- (3) 同8頁第1表の下欄外に下記の文を加入する。

「注) 抵抗力なしの場合は空気抵抗および触媒粒子と管壁との接触抵抗のみであり、自由落下とみなせるので相当自由落下距離  $h_f$  は反応管の有効長さ  $L = 11.28$  m と考えられる。」

以上